· ⑲ 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭60-221338

@Int_Cl.4	部	划記号	庁内整理番号		❷公開	昭和60年(198	5)11月6日
. 3. 3.	/068 /072 /095 /097		6674-4G 6674-4G 6674-4G 6674-4G		,		
3	/108 /115		6674-4G 6674-4G		, ,	5	
3, 3,	/15 /19	•	6674-4G 6674-4G 6674-4G				
4,	/23 /00		6674-4G	審査請求	未請求	発明の数 1	(全7頁)

劉発明の名称 光学ガラス

②特 願 昭59-74559

②出 願 昭59(1984)4月12日

⑫発 明 者 井 上 敏 相模原市上溝3125-13

⑩出 願 人 株式会社 小原光学硝 相模原市小山1丁目15番30号 子製造所

明 細 曹

1. 発明の名称 光学ガラス

2. 特許請求の範囲

(1) 取最%で、B₂O₃ 1~ 50 %、SiO₂ 0~ 45 % ただし、B₂O₃ + SiO₂ 20~80%、La₂O₃ 1~52%、 ただし、B₂O₃ + SiO₂ 20~80%、La₂O₃ 1~52%、 Y₂O₃ 0.1~20%、M₈O 0~15%、CaO 0~30%、 SrO 0~40%、BaO 0~50%、ZnO 0~40%、 PbO 0~30%、ただし、M₈O + CaO + SrO + BaO + ZnO + PbO 1~60%、Li₂O 0.5~15%、 ZrO₂ 0~10%、Nb₂O₅ 0~30%、WO₃ 0~20%、 Al₂O₃ 0~15%、GeO₂ 0~20%、HfO₂ 0~20%、 Ta₂O₅ 0~30%、Gd₂O₃ 0~35%、Ga₂O₃ 0~20%、 In₂O₃ 0~20%、P₂O₅ 0~15%、TiO₂ 0~20%、 Na₂O + K₂O + Cs₂O 0~10%、As₂O₃ および/または Sb₂O₃ 0~2 % および上記各金 屈元素の1種または2種以上の酸化物の1部または全部と置換した那化物のFとしての合計 0~20%を含有することを特徴とする光学ガラス。

(2) La 202 が 1~45%であることを特徴とする.

特許請求の範囲第1項記載の光学ガラス。

- (3) Li20 が 1.1~15%であることを特徴とする 特許請求の範囲第1項ないし第2項のいずれかに 記載の光学ガラス。
- (4) MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO + PbO が 5.1 ~ 80%であることを特徴とする特許請求の範 囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の光学ガ ラス。

3 , 発明の詳細な説明

本発明は、屈折率 (Td) = 1.62 ~ 1.85 、 アッペ数 (Yd) = 35 ~ 65 の範囲の光学恒数 と優れた耐失透性とを維持させつつ、低転移温度 特性を付与して熱間成形性を改管した新規な光学 ガラスに関する。

従来から、上記光学恒数を有する光学ガラスとしては、 B_2O_3 および La_2O_3 を主成分とした種々のガラスが知られている。たとえば、 B_2O_3 - SiO_2 - La_2O_3 - BaO - ZrO_2 承、 B_2O_3 - La_2O_3 - Cd_2O_3 - $R^{11}O$ および/または $A_1_2O_3$ 系 $(R^{11}O$ - 2 価金属酸化物)、 B_2O_3 - SiO_2 - La_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 -

特開昭60-221338(2)

Ta205 系および B203 - SiO2 - La203 - Y203-2102 - 2n0系等のガラスが、それぞれ特開昭 51-34914 号、特别阳48-61517号、特公昭52-48609号 および特開昭55-116641 号等の各公報において 提案されている。しかし、これらのガラスは、い ずれも、有害成分の排除や耐失透性の改善等に重 点がおかれているだけであり、無關成形性の改善 については、配慮がまったくなされていない。こ のため、この種のガラスは、全般に転移温度(以 下、Tgという) が高く、また高屈折低分散性の 優れたものはこの傾向が強くみられる。 そのうえ、 これらのガラスのうち Gd203や Ta205を使用する 系のものは、原料コストが非常に高く不利である。 一般にTgの値は、ガラスの熱間成形性の離易度 を左右する大きな要因となっているが、軟化ガラ スをプレス成形する場合、プレス金型は、Tg近 傍の高温にさらされるため、ガラスのTgが高い ほどその表面が酸化や金属組織の変化等を生じて、 急速に劣化し、舞命が短かくなりやすい。上記問 題点の解決手段として、 金型の材料や構造等に関

する技術が知られているが、これらは、経済的不 利を伴ないやすい。

そこで、所望の光学特性および耐失透性等を 維持しつつ、低T 8 特性を付与して熱間成形性を 改善したガラスが要望されている。

本発明は、上記の実状にかんがみてなされたもので、その目的は、屈折率(nd) = 1.62~1.85、アッベ数 (Vd) = 35~85の範囲の光学恒数と大量生産し得るに十分な失透に対する安定性 (耐失透性) とを維持させつつ、低T 8 特性を付与した光学ガラスを提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するため試験研究を重ねた結果、特定組成範囲の B203 - La203 - Y203 - R^{II}O - Li20 系において、上記所望の光学恒数と優れた耐失透性とを維持させつつ、一段と低いTgを付与し得るガラスが存在することを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明にかかる光学ガラスの組成の 特徴は、特許請求の範囲に記載のとおり、重量% で、 B203 1 ~50%、 SiO2 0~45%

これを要するに、本発明による B203 - La203-Y203 - R^{||}0 - Li20 系ガラスは、上記目的達成に 当り、B203 - La203 - R^{||}0 系ガラスに、種々の 成分中、とくに Y203 および Li20 の2成分を組 合せ共存させることがきわめて重要であるという 従来技術にない知見にもとづいて構成されている 点に特徴がある。

つぎに、上記のとおり、各成分の組成範囲を限 足した理由について述べる。

本発明の光学ガラスにおいて、B203と Si02 成分は、ガラス形成成分として働くが、そのうち、B203 成分の量が、1 %未満であるとガラスの失透傾向が増大し、また50%を超えると B203 成分の揮発により均質なガラスを得難くなる。また、Si02成分の量が、45%を超えると Si02 原料のガラス中への溶解性が悪化し、均質なガラスを得難くなる。さらに、B203成分と Si02 成分の合計量は、ガラスの失透防止のため20%以上必要であり、このため B203 の量が20%末満の場合は、Si02 成分が必要となる。また、これらの成分の合計量が60%を超えると目標の光学恒数を維持できなくかる

La 203 成分は、所期の光学恒数をガラスに与えるのに有効な成分であるが、1%未満では目標の光学恒数を維持しがたくなる。また La 203成分は、50%まで含有させることができるが、45%以下で

あると、一段と、耐失透性に優れたガラスが得られるので好ましい。Y2O3成分は、本発明のガラスにおいて、良好な耐失透性を維持しつつ、Li2O成分の大幅な導入を可能にする効果があることをみいだすことができた重要な成分であるが、その趾が、0.1 %未満では、その効果が十分でなく、また、その最が20%を超えると、ガラスは逆に失透傾向が増大する。

MgO、CaO、SrO、BaO、2nO および PbOの各成分は、ガラスの耐失透性や均質性を向上させる効果があるが、これらの成分のうち、MgO およびCaO は、それぞれ、15%および30%を超えるとガラスの失透傾向が増大し、また SrO、BaO、2nOおよび PbOは、それぞれ40%、50%、40%および30%を超えるとガラスの化学的耐久性が悪化する。ただし、これら2価金属酸化物成分の上配諸効果を得るためには、これらの成分の1種または2種以上を合計量で少なくとも1%、好ましくは、5.1%以上含有させることが必要である。しかし、これらの成分の最が60%を超えるとガラスの化学

特開昭60-221338 (3)

的耐久性が著しく悪化する。

Li20 成分は、前述のとおり、Y203成分との共存下において、ガラス中に広範囲に安定して含有させることができ、また、Tgを著しく低下させることができるので、本発明のガラスにおいて重要な成分であるが、その量が 0.5%以上であると上記の効果が顕著となるが、より十分な効果を得るためには、1.1 %以上含有させることが好ましい。しかし、その量が 15 %を超えると失透傾向が増大する。

下記の成分は、本発明のガラスに不可欠ではないが、ガラスの光学恒数の調整、耐失透性または 化学的耐久性等の改善のため、必要に応じ添加す ることができる。

すなわち、2r02、Nb20s 、W03 および Al203の 各成分は、ガラスの安定化や化学的耐久性向上の ために有効であるが、これらの量が、それぞれ 10%、30%、20%および15%を超えると、逆にガ ラスは失適しやすくなる。

GeO2, HfO2, Ta 20s, Gd 20s, Ga 203 # # #

1n203 の各成分は、ガラスを安定化させるのに有効であり、ガラスの諸特性を損なうことなく、それぞれ、20%、20%、30%、35%、20%および20%まで含有させることができる。

P205成分は、ガラスに低分散特性を与える効果があるが、その量が15%を超えると失透傾向が著しく増大する。

TiO₂成分は、ガラスの化学的耐久性を向上させるのに有効であり、20%まで含有させることができる。しかし、その最が多くなるとガラスが着色するので、光線透過性能の良好なガラスを得るためには9%以下が好ましい。

Na₂O、K₂O および Cs₂O の各成分は、いずれもガラスの均質化を促進する効果があるが、これらの成分の 1 種または 2 種以上の合計量が 10 %を超えると失透傾向が増大する。

As 203 および/または Sb 203成分は、ガラスの 脱泡剤として用いるが、これらの 1 種または 2 種 以上の合計 最が 2 %を超えると失透傾向が増大す 下成分は、ガラスの液相温度を低下させ、耐失 透性を向上させる効果があるが、上記金属元素の 1 種または2種以上の酸化物の一部または全部と 置換した非化物の下としての合計量が20%を超え ると、ガラス溶融の際、下成分の揮発が多くなり 均質なガラスを得難くなる。

つぎに、木発明にかかる B_2O_3 - La_2O_3 - Y_2O_3 - R^1O_3 - Li_2O_3 系の光学ガラスの実施組成例(No.1 ~ No.40) とこれとほぼ同等の光学恒数を有する公知の B_2O_3 - La_2O_3 - R^1O_3 系のガラスの比較組成例(No. I ~ No. VI)とを表ー1に、またこれらのガラスの光学恒数(VId)、転移温度(VId)、転移温度(VId)がは、VId)、転移温度(VId)がは、VId)が、

表 - 2 および表 - 3 における失透試験結果は、

る・

特開昭60-221338(4)

白金製の50ccポットにガラス試料80gを入れて、 電気炉中で各ガラスの溶融性の難易度に応じ、 1100~1350℃の温度で2時間溶融した後、降温し て、各試料を1000℃および 850℃でそれぞれ 2時 間保温した後、炉外に取り出して失透の有無を 顕微鏡により観察したもので、その結果、失透が、 認められないガラスは〇印で、また失透が認めら れたガラスは×印で示した。

(以下余白)

	γ											(単位: 重量%)
No -	B ₂ O ₃	SiO2	La 203	Y 203	MgO	CaO	SrO	BaO	2n0	РЬО	Li ₂ 0	その他の成分
1	30	21	11	6		12		16			1.7	Na ₂ O 2 K ₂ O 1.3 Cs ₂ O !
2	47	3	10	2	8	iı	16.8		 	 	2.2	
3	14	16	1	1		12	4.5	20	10	 	7.5	
4	40	14	9	0.3	2	24	 	+	 	 	2.7	
5	23	26	15	2		6	 	20	┼	 	 	Al203 8
6	35		 	 	1	-	3	 	+	 	B	
7	14	21	2	 		├	 	2	ļ	ļ	3	LaF3 39 YF3 10 (F-15.2)
			 	. 2		10	5	20	10		5	P205 7 A1203 4
8	25	21	13	2		13	13				13	
9	24	22	10	8		12		14		 	10	
10	41		15	13			l	 	 	<u> </u>	1	LaF3 35 CaF2 12 (F=10 2)
л	35	15	15	3		15	11				ļ.——	LaF3 15 CaF2 12 (F-10.2)
ı	I1.6	33.0	15.8								6	
12	36	13	23					36.6				ZrO2 3.0
				11		10			3		4	
13	25	22	9	3	2	2	14		8		3.5	Te205 11.5
14	1	36	1	2		3	14	22	8	7	1.5	ZrO2 4 As2O3 0.5

特開昭60-221338 (5)

(単位:底径%)

No	B ₂ O ₃	SiO2	la 203	.Y 2O 3	KgO	Ca0	2tÒ	BaO	Zn0	PbO	Li ₂ O	その他の成分
15	34		37	В		·			2		3	SrF2 12 ZnF2 4 KF 2 (F=5.8)
16	3	35	4	2			10	18	15	5	1.5	ZrO2 5 A1203 2 Na ₂ 0 1 As203 0.5
17	30	13	28	10		9		2	2		,	ZrO ₂ 1.3 As ₂ O ₃ 0.7
18	37	6	27	5.5		6		4	3		1	ZrO2 3 Gd2O3 4.5
11	43.5	4.0	43.4			7.2			-			ZrO2 1.8
19	9	27	14	6		3	10	20	2		3	ZrO2 5 TjO2 I
20	34	В	24.5	13		5.5					3	ZrO2 4 Ga2O3 10
21	36	7	30	5		. 6		4	. 4		3	2r02 5
22	30		30	8				<u> </u>	5.8		1.2	HfO2 11 GeO2 14
23	33	8	22	16		12		2	2		3	ZrO2 4
24	10 ·	25	12	- 4	2	2	5	18	8	2	. 2	ZrO2 5 Ta2O 5 2 TiO2 1.5 Al 2O3 J R2O 0.5
25	17	18	25	7		8		13			2.2	2rO2 6 WO3 3 A12O3 0.8 ·
26	34.5		30	15			4.3				2.2	ZrO2 2.5 LeF3 8 ZnF2 2.5 (F=2.5)
п	31.0	9.5	45.0			4.5			3.0			ZrO2 6.0 Ta2O5 1.9 As2O3 0.1
27	35	3	22	18		6					1.2	ZrO2 7 ta205 7.8

(単位: 魚最%)

No	B 203	SiO ₂	La ₂ 0 ₃	· Y ₂ O ₃	NgO	CeO	\$r0	BaO .	Zn0	РьО	Li ₂ 0	その他の成分
28	9	24	11	2	2	3	2	20	2	13	2.5	ZrO2 6 Ta2O5 1.5 TiO2 1.4 Sb2O3 0.6
28	15	18	. 20	4.7		3	5	20			2.5	2rO ₂ 6 Ta ₂ O ₅ 3 TiO ₂ 2.8
IA	15	20	25			8		20				ZrO2 6 Ta2O 5 2 TiO2 4
. 30	2	30	2	,		. 1		20	2	27	2.5	ZrO2 & Sb203 0.5
31	30 .		16	4					35		2	Ta 205 13
32	30	1	45	10			1		1.1		1.6	Nb20 5 4
33	30	3	44	9			1		4.9		2.1	Ta ₂ O ₅ 2 Nb ₂ O ₅ 4
v	10	20	26			3		30				TiO2 4 Ta 205 2
34	20	8.5	30	1			-	3	21		1.5	Te205 8 Nb205 4
35	37		25	5			*		5.3		1.2	HfO2 1.5 1n2O3 15 Nb2Os 10
36	20	3	20	7				•	27.8	· .	2.1	Ta20 5 20
37	30	. ,	. 10	2				1	2		1.1	ZrOz 5.9 WO3 2 Ta 205 7 Nb20 5 6
38	2Q	5	: 33	1				1	20		1.2	2r02 3.8 WO3 8 Nb2Os 4
νī	27	.3	- (1					5				ZrO2 6 WO3 5 Nb2O5 8 Ta2O5 4
39	30	·	35	3					5.2		1.3	ZrO2 3.5 WO3 5 Nb2O5 17
40	18	5.5	30	7					5	3.5	1.2	ZrO2 5 WO3 4 Nb2O5 13.8 Ta 2O5 7

表-2

No	光: *7	恒数	标移温度	失遊試験結果
L.	Nd.	Vα	Tg (0)	10000
1	1.6220	58.8	565	. 0
2	1.6278	60.0	563	0
. 3	1.6302	55.7	441	0
4	1.6310	59.0	565	0
5	1.6309	57.4	504	0
6	1.6352	62.2	490	0
7	1.6342	56.2	495,	0
8	1.6358	56.2	426	0
9	1.6385	56.4	462	0
10	1.6454	61.5	508	0
11	1.6450	58.8	523	0
1	1.650	55.0	683	. 0
12	1.6601	56.3	564	. 0
13	1.6656	53.2	552	. 0
14	1.6675	47.8	575	0 ,

特開昭60-221338 (6)

	¥: #	恒数	転移温度	A- 15 45 45 44 T		
No	Nd	ν _α	Tg (*C)	失透試験結果 1000℃		
15	1.6723	57.9	183	0		
16	1.6720	45.4	558	0		
. 17	1.6869	54.7	558	0		
18	1.6887	55.2	548	0		
11	1.689	55.9	678	. 0		
19	1.6914	49.B	567	0		
20	1.6939	53.8	598	0		
21	1.6953	54.5	567	0		
22	1.7001	55.0				
23	1.7051	53.5	550	0		
24	1.7038	45.6	554	0		
25	1.7175	49.8	579	0		
26	1.7287	54.7	565	0		
Ш	1.7300	51.7	670	0		
27	1.7336	19.7	633	0		

No	光	学恒数	転移温度	失透試験結果
	na	Vd	Tg (°C)	10000
28	1.7341	41.3	539	0
29	1.7355	45.7	580	0
IV	1.7333	45,5	685	0
30	1.7326	36.8	510	0
31	1.7438	45.4	513	0
32	1.7558	48.2		
. 33	1.7585	47.9	585	0
V	1.7635	40.6	680	0
34	1.7767	41.4	547	0
35	1.7820	35.5	·	
36	1.7931	42.5	512	0
37	1.8004	4314	619	0
38	1.6052	40.2	545	0
V I	1.8064	40.7	670	0
39	1.8187	38.5	595	0
40	1.8450	35.3	588	

持開昭60-221338 (ア)

天 - 3

(単位:重要%)

		No . 17	No . A	No . 21	No . B	No . 25	No.C
	B ₂ O ₃ .	30	30	.36	36	. 17 .	17
	S 1 0 2	13	· 13	7	7	. 18	18
1	a203	28	38	30	. 35	25	32
,	Y2 03	10		5		7	
	CaO	9	9 .	6	6	8	8
	Ba0	2	2		(13	. 13
	ZnO	2	2	((
ı	Li ₂ O	4	4	3	. 3	2.2	2.2
	Z r O 2	1.3	1.3	. 5	5	8 .	6 .
	WO3					3	3
	A [203		·			0.8	0.8
	A 52 O 3	0.7	0.7				
	U a	1.6869	1.6899	1.6953	1.6968.	1.7175	1.7186
	γa	54.7	54.5	54.5	54.4	49.8	48.7
失透試験	1000°C	· ;o	×	0	×	0	×
結果	950 °C	. 0	×	Ο.	×	0	×

表-2にみられるとおり、本発明の実施例のガラスは、所期の光学恒数と良好な耐失透性とを有し、しかも、Tgが従来公知の比較例のガラスよりも低く、その改善効果が著しい。これに対し、比較例のガラスは、耐失透性が良好であるものの、Tgの値が非常に高い。

なお、製-3は、本発明の実施例のガラスにみられるとおり、優れた耐失透性を維持しつつ低 T g 化を図るため Bz03 - La203 - R 1 0 系ガラスに Liz0 のみならず Yz03 の 2 成分を共存させることが重要であることを示している。

本発明の上記実施例の光学ガラスは、いずれも、 酸化物、炭酸塩、硝酸塩および弗化物等の原料を 適宜選択混合して、これを約 1100 ~ 1350 ℃で 溶融し、十分な攪拌と泡切れを行なった後、適当 な温度に下げて、プレス成形または跨込み成形す ることにより容易に製造することができる。

上述のとおり、本発明のガラスは、特定組成域の B203 - La203 - Y203 - R^DO - Li20 系の組成であるため、屈折率(Nd) = 1.62 ~ 1.85 、

アッベ数 (Vd) = 35 ~ 65 の広範囲に及ぶ光学恒数と優れた耐失透性とを有し、しかも、従来のガラスと比較してTgが著しく低く、そのうえ、原料経済性にも優れている。したがって、木発明のガラスは、大最生産が可能であるのみならず、プレス成形において、企型の寿命を飛躍的に向上させることができるので、きわめて有用である。

特許出願人 株式会社 小原光学硝子製造所

THIS PAGE BLANK (USPTO)